

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-046184
 (43)Date of publication of application : 17.02.1998

(51)Int.CI. C10M173/00
 //C10M173/00
 C10M107:28
 C10M107:42)
 C10N 40:24

(21)Application number : 08-224478
 (22)Date of filing : 06.08.1996

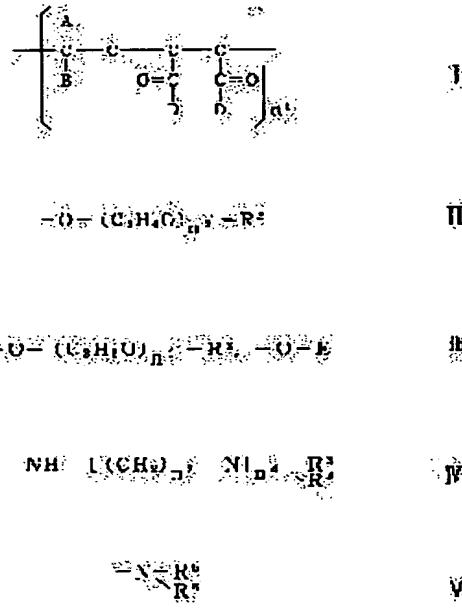
(71)Applicant : DAIDO KAGAKU KOGYO KK
 (72)Inventor : HIBI TORU
 MORIKAWA HIROKICHI
 YAMAMOTO KAZUYOSHI
 YOKOYAMA HARUJI
 NAKAMURA SHUJI
 IKEDA NOBUHIRO

(54) WATER-SOLUBLE LUBRICANT FOR METAL PLASTIC WORKING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a metal working oil which is excellent in qualities, such as lubricity and workability, required in metal plastic working by incorporating a specific olefin- and/or vinyl ether-maleic acid copolymer into the same.

SOLUTION: A specific high-molecular compd. is obtd. by partially esterifying polymaleinized isobutylene having an average mol.wt. of 60,000 and converting the resultant product into a partial amine salt or by subjecting a polymaleinized olefin having an average mol.wt. of 12,000 to the addition reaction with ethylene oxide in a nonpolar solvent, converting the resultant product into a partial potassium salt, and removing the solvent from the salt. The compd., i.e., a copolymer having repeating units represented by formula I (wherein A is a 1-28C alkyl or -OR₁; B is H or CH₃; D is a group represented by formula II, III, IV, or V or -OM; E is a polyhydric alcohol residue; R₁ is a 1-18C alkyl; R₂ is H or a 1-18C alkyl; R₅ and R₆ are each H, a 1-18C alkyl, -C₂H₄OH, or -C₃H₆OH; M is Li, Na or K; n₁ is 10-3,000; n₂ is 0-100; n₃ is 1-10; and n₄ is 1-100), is incorporated into a metal working oil.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.08.2003
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-46184

(43)公開日 平成10年(1998)2月17日

(51)Int.Cl.⁶
C 10 M 173/00
// (C 10 M 173/00
107:28
107:42)
C 10 N 40:24

識別記号 庁内整理番号

F I
C 10 M 173/00

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-224478

(71)出願人 000207399

大同化学工業株式会社

大阪府大阪市北区梅田1丁目2番2-1400
号

(72)発明者 日比 橙

大和郡山市額田部北町1021 大同化学工業
株式会社奈良生産技術事業所技術研究所内

(72)発明者 守川 博吉

大和郡山市額田部北町1021 大同化学工業
株式会社奈良生産技術事業所技術研究所内

(74)代理人 弁理士 尾関 弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水溶性金属塑性加工用潤滑剤

(57)【要約】

【課題】金属塑性加工油剤に要求される諸性質や性能、
例えば潤滑性、作業性、低公害性は勿論、省資源、省エ
ネルギー、経済性に優れた金属加工油剤を提供するこ
と。

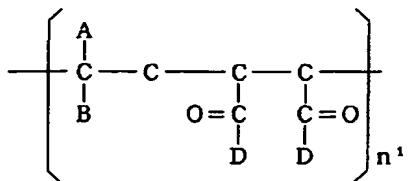
【解決手段】特定の繰り返し単位を有するオレフィン又
は(及び)ビニルエーテル-マレイン酸系共重合体を含
有せしめたこと。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式

【化1】

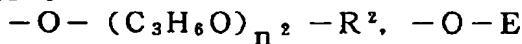


但し、式中AはC₁～C₁₈の直鎖又は分岐アルキル基、又は-OR¹を示す。BはH又はCH₃、Dは両方又はいずれか一方が、

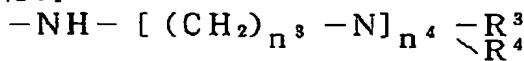
【化2】



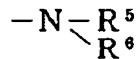
【化3】



【化4】



【化5】



又は-OMである。ここで、

Eは、多価アルコール残基

R₁は、C₁～C₁₈の直鎖又は分岐アルキル基

R₂は、H又はC₁～C₁₈の直鎖又は分岐アルキル基

R₃、R₄は、同一又は相異なるH、又はC₁～C₁₈の直鎖又は分岐アルキル基

R₅、R₆は、同一又は相異なるH、C₁～C₁₈の直鎖又は分岐アルキル基、

-C₂H₄OH又は-C₃H₆OH

MはLi、Na、K

n¹は、10～3000の整数

n²は、0～100の整数

n³は、1～10の整数

n⁴は、1～100の整数で表される繰り返し単位を有するオレフィン又は(及び)ビニルエーテル-マレイン酸系共重合体を含有せしめたことを特徴とする水溶性金属塑性加工用潤滑剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は金属、非鉄金属の塑性加工(鍛造、プレス、引き抜き、切削、研削等)時の工具と被加工材との接触部に作用し、工具や金型摩耗防

2

止、工具への被加工材の焼き付き防止可能な水溶性潤滑剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より水溶性金属塑性加工用油剤としては、一塩基酸又は多塩基酸のアルカリ金属塩又はアミン塩、無機塩、有機粉末(ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン等)、水溶性高分子化合物(ポリアクリル酸ソーダ、セルロース系、天然ゴム類等)、固体潤滑剤(黒鉛、二硫化モリブデン、タルク、窒化硼素等)を種々組み合わせて、水溶化又は水分散形の油剤が供給されている。

【0003】しかし、固体潤滑剤等を分散させた油剤は、保管中に分離したり、ノズル詰まりを起こして、マシントラブルの原因になっている。また、黒鉛は潤滑性は良いが、腐食や漏電が起り易く、作業環境や粉塵公害の問題を抱えている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は金属塑性加工油剤に要求される諸性質や性能、例えば潤滑性、作業性、低公害性は勿論、省資源、省エネルギー、経済性に優れた金属加工油剤を提供することにある。

【0005】具体的に言えば、熱間鍛造の場合、潤滑性付与剤として黒鉛が効果的であることは周知の事実であるが、供給方法、人体への影響を考えると、作業環境汚染、粉塵公害を抱え、また容器やタンク等で分離し易く、ノズル詰まり等が発生し、トラブルの原因となっている。また他の有機又は無機固体潤滑剤を適用した油剤にも同様の問題が発生している。

【0006】又、非鉄金属の加工に於いては、材料が比較的柔らかい為、固体潤滑剤の如く比較的硬い物質が潤滑面に介在すると、押し込みキズとなったりして、製品表面肌の不良物を形成し、問題となる。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定水溶性高分子化合物を適用することによって、前記課題を解決出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、下記一般式(I)で表される化合物を水に溶解させて使用することにより、潤滑面における摩耗防止効果が高く、黒鉛の水分散タイプと同等以上の効果を示し、工具や金型の損傷防止作用を有する潤滑性に優れ、作業性、作業環境も大幅に改善し得る金属加工油剤を開発するに至った。

【0009】

【化1】 (I)

(但し、式中AはC₁～C₁₈の直鎖又は分岐アルキル基、又は-OR¹を示す。BはH又はCH₃、Dは両方又はいずれか一方が、

【化2】

【化3】

50

【化4】.

【化5】，又は $-OM$ である。ここで、

Eは、多価アルコール残基

R₁は、C₁～C₁₁の直鎖又は分岐アルキル基

R₂は、H又はC₁～C₁₁の直鎖又は分岐アルキル基

R₃，R₄は、同一又は相異なるH、又はC₁～C₁₁の直鎖又は分岐アルキル基

R₅，R₆は、同一又は相異なるH、C₁～C₁₁の直鎖又は分岐アルキル基

$-C_2H_4OH$ 又は $-C_2H_5OH$

MはLi，Na，K

n¹は、10～3000の整数

n²は、0～100の整数

n³は、1～10の整数

n⁴は、1～100の整数

【0010】

【発明の実施形態並びに構成】本発明における特定高分子化合物は水に可溶であり、単独又は他の水溶性物質と併用することにより効果を發揮する。

【0011】一般市販の水溶性高分子化合物でセルロース系物質（メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等）は、水に対する溶解度に乏しく、数パーセントの添加で著しく増粘し、加工油剤に適さず、少量添加では効果が少ない。

【0012】又、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリアマイドも同様の問題があり、熱的に不安定で分解され易く、錆の発生原因や溶液粘度の低下等が起こり、付着性も低下し、潤滑性も劣ってくる。

【0013】また、天然品（カゼイン、デンプン、ゼラチン、アラビヤゴム等）も効果があると提唱されているが、腐敗の原因となり好ましくない。ポリビニルアルコールは、熱分解し易く、再溶解性に乏しく、機械回りに固着し、トラブルが発生し易く好ましくない。

【0014】これに対し、本発明で使用する化合物は、水に溶解させても適度な粘性を有し、供給にも支障をきたさず、熱的にも安定なポリマー骨格を有する為、工具や金型への付着性も高く、摩耗防止剤として有効に働き、機械回り、衣類に付着したものも水又は湯により容易に洗浄でき、作業性、作業環境改善に寄与する優れた特性を有する。

【0015】本発明で使用する特定高分子化合物は、その製法は何等限定されないが、例えば次の様な方法で製造される。

【0016】平均分子量60,000のポリマレイン化イソブチレンをメタノール大過剰下で部分エステル化し、次いでアンモニアで部分アミン塩とし、過剰のメタノールを留去して製造される。

【0017】また、炭素数12の α -オレフィンと無水

マレイン酸の共重合物である平均分子量12,000のポリマレイン化オレフィンを、ベンゼン、トルエン、キシレン等の無極性溶媒中に溶解させ、トリエチルアミン、カセイソーダ等の触媒を用い、オートクレープ中にてエチレンオキサイド5モルを付加させ、更に水酸化カリウムにて部分カリ塩とし、用いた溶媒を留去して製造される。

【0018】また、平均分子量67,000のポリマレイン化メチルビニルエーテルをブタノールで部分エステル化し、次いでN,N-ジメチルアミノプロビルアミンで部分アミド化して製造される。

【0019】マレイン化ポリマーに供されるモノマーとしては、ブロビレン、ブタジェン、イソブチレン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等のオレフィン類やメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキサデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のビニルエーテルモノマーが挙げられ、無水マレイン酸との共重合物とすることができます、上記の方法で種々の特定高分子化合物を得ることが出来る。

【0020】ここで、一般式

【化1】に示されるDとして、メチルグリコール、メチルジグリコール、メチルトリグリコール等のアルキルグリコール等の部分エステル、ソルビトール、マンニトール等多価アルコールとの部分エステル、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン等のアルキルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロビルアミン、メチルアミノプロビルアミン等のジアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアルカノールアミンとの部分アミドが挙げられる。

【0021】本発明特定高分子化合物の分子量は、1000～1,000,000のものが使用でき、好ましくは3000～500,000のものである。

【0022】上記本発明特定高分子化合物を添加した水溶性金属塑性加工用潤滑剤は、輸送上の経済性から、濃縮液として取り扱われ、実際加工に供する際、通常濃縮液1に対し、1～80倍の希釈液として使用される。

【0023】本発明特定化合物を水中に含有させるべき量は、使用状態において、0.1重量%～50重量%であり、0.1%に満たない量では潤滑性に劣り、摩耗防止としての効果はなく、50%以上加えてもそれ以上の効果は期待されず、経済的に不利益である。

【0024】本発明に於いては、公知の添加剤、例えば脂肪酸、アミン、無機塩、極圧剤、防腐剤等を必要に応じ適宜併用出来る。

【0025】本発明潤滑剤は広く金属加工分野に使用され、工具摩耗防止効果に優れ、製品表面の美観も優れている。更に詳しくは、熱間鍛造時における工具や金型摩耗防止効果があり、加工個数の向上が図れ、生産性の向

上に繋がることが解った。

【0026】

【実施例】本発明を理解し易くするために具体的な実施例に基づき、更に詳しく説明する。

【0027】

【実施例1～8及び比較例1～3】表1に示す各成分を*

*常温で混合して、本発明実施例1～8及び比較例1～3の潤滑剤組成物を調製した。これ等について各種物性を下記の方法で測定した。

【0028】

【表1】

		実 施 例								比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
本 發 明 例	A	10						4	5			
	B		20									
	C			30					2			
	D				5							
	E					15						
	F						2					
	G							1				
市 販 添 加 剤	H									10	5	10
	I									5	3	3
	J									20	30	
水		90	80	70	95	85	98	95	93	85	72	57

【0029】但し表1中のA～Jは以下のものである。

A：ポリマレイン化イソブチレンの部分メチルエステル

・部分アンモニウム塩（平均分子量=80,000）

B：ポリマレイン化オレフィンのエチレンオキサイド5

モル付加・部分カリウム塩（平均分子量=26,040）

C：ポリマレイン化メチルビニルエーテルの部分ブチル
エステル・部分N,N-ジメチルアミノプロピルアミド
(平均分子量=143,000)

D：ポリマレイン化イソブチレンの部分エチルエステル
・部分ナトリウム塩（平均分子量=238,000）

E：ポリマレイン化ブチルビニルエーテルの部分メチル
トリグリコールエステル・部分ジエチルアミン塩（平
均分子量=188,000）

F：ポリマレイン化イソブチレンの部分エチルアミド・

部分ジメチルアミノプロピルアミド（平均分子量=340,000）

G：ポリマレイン化メチルビニルエーテル・部分アンモニウム塩（平均分子量=80,000）

H：ポリビニルアルコール（平均分子量=115,000）

I：セバシン酸のナトリウム塩

J：黒鉛（鱗状黒鉛 平均粒径10μ）

【0030】<高温付着性試験>

試験片：SS-41（50×50×8mm）

試験片温度：100～500°C

塗布時間：3sec

塗布方法：エアーアインジェクション

試料濃度：上記実施例、比較例の組成物を、水に20

%希釈する。

評価：100, 200, 300, 400, 500 °Cに加熱した各々の試験片に、希釈試料液をエアインジェクションにて3 sec塗布し、そのときの付着量を測定した。その結果を図1に示す。図1から明らかなように本発明品は、各温度における付着量は比較品に比べ多く付着しており、工具や金型の摩耗防止に寄与することが容易に推定出来る。

【0031】<冷却性試験>

試験片：SUS-310, 20mmφ×30mm

試験片温度：800°C

試料量：1000ml

試料濃度：20%

試料温度：30°C

攪拌条件：マグネチックスターラー, 450 rpm

評価：試料を攪拌しながら、その中に800°Cに加熱された試験片を浸漬しレコーダーにて冷却曲線を探り、試料の冷却能を測定した。結果を図2に示す。図2からも明らかなように本発明品は、良好な冷却性を示し、工具の蓄熱を抑制し、工具摩耗防止に寄与することが容易に推定出来る。但し、図2中の符号は以下のことを示す。

○：実施例2

●：実施例3

△：実施例4

▲：実施例5

□：比較例1

■：比較例2

【0032】<潤滑性試験（熱間リング圧縮試験）>

* i. 試験方法

ダイスに油剤を塗布し、加熱試験片（リング）を圧縮させた場合の各油剤の潤滑性（摩擦係数）を測定した。

ii. 試験条件

ダイス : SKD-61, HRc = 45 (ダイス温度 150°C)

試験片材質形状 : SUS-304, S-45C, 20φ × 10φ × 7mm

試験片加熱温度 : 1100°C × 2min

10 荷重 : 100Kg

落下高さ : 800mm

圧縮率 : 40~50%

試料濃度 : 20% 希釈液

試料塗布方法 : エアインジェクション 2sec
塗布

iii. 試験装置 : 図3

但し、図3中(1)は落下荷重、(2)は各々ダイスを、(3)はリングを示し、hは高さ (mm) を示し、また矢印Aは荷重が落下する方向を示す。リングの寸法は図4の通りであり、B = 20mm, C = 10mm, D = 7mmである。

iv. 結果

内径変化率、圧縮率より各材質における摩擦係数を測定した結果を表2及び表3に示す。表2及び表3の結果からも明らかなように、本発明品は比較品より低い摩擦係数を示し、潤滑性が良いことを表している。尚、表2は実施例を、表3は比較例の結果を示す。

【0033】

【表2】

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SUS-304	0.08	0.08	0.08	0.10	0.09	0.11	0.10	0.09
S-45C	0.17	0.16	0.16	0.19	0.19	0.21	0.20	0.18

【0034】

【表3】

	比較例		
	1	2	3
SUS-304	0.18	0.15	0.13
S-45C	0.30	0.25	0.23

【実施例9及び比較例4】表4に示す本発明品を適用した組成物（実施例9）と、市販黒鉛分散液（比較例4）との非鉄金属の熱間鍛造油剤としての性能を実際の作業場に於いて、その比較を行い、その結果を表4に併記する。また表5に加工条件を示す。

【0036】

【表4】

【0035】

*【表5】

	実施例9	比較例4
本発明例 A	5	市販黒鉛分散 水性タイプ
本発明例 D	5	
市販水性高分子	2	
水	88	
摩擦係数	0.148	0.128
加工個数	2500	2500
型汚れ性	◎	×

【0037】

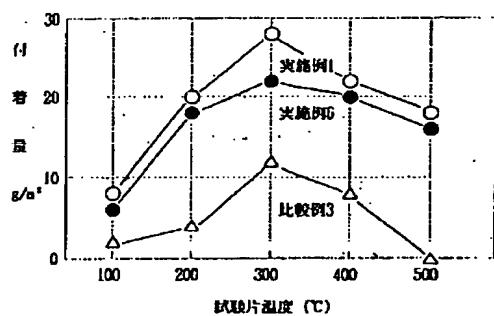
*

加工成形部品	プロパンガスポンベバルブ
被加工材料	快削黄銅
加工方法	フリクション 2500tonプレス
材料温度	750°C
油剤濃度	50倍希釈液
油剤塗布方法	エアーアンジェクション塗布

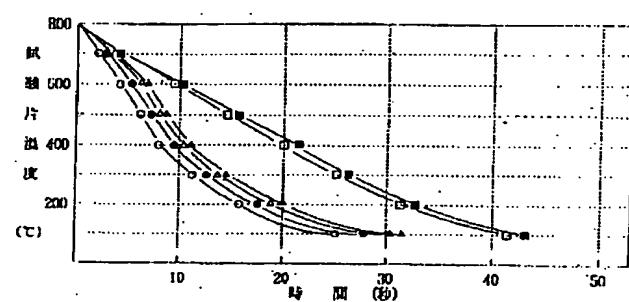
【0038】表4の結果からも明らかなように、本発明品適用品は黒鉛系と比べて潤滑性（実際の加工個数）は同等であるが、型汚れ性に於いて大幅な改善効果が確認※

※され、従来油剤よりも作業環境改善、製品美観改善に寄与していることが確認された。

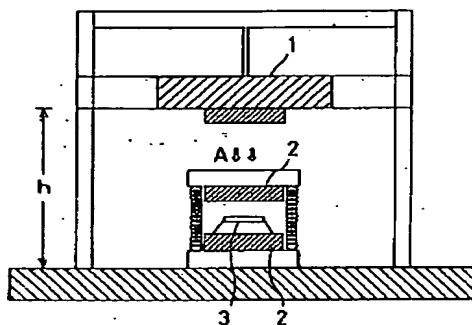
【図1】



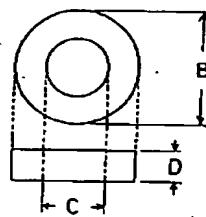
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成8年9月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は高温付着性試験の結果を示すグラフである。

【図2】図2は冷却性試験の結果を示すグラフである。

【図3】図3は潤滑性試験に於いて使用した装置の断面*

*図である。

【図4】図4は図3の装置に於いて使用したリングの寸法を示す説明図である。

【符号の説明】

1. 落下荷重
2. ダイス
3. リング
- A. 荷重の落下方向
- B. 直径
- C. 内径
- D. 厚さ

フロントページの続き

(51) Int.CI.⁵
C 10 N 40:24

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 山本 和義

大和郡山市額田部北町1021 大同化学工業
株式会社奈良生産技術事業所技術研究所内

(72)発明者 横山 東司

大和郡山市額田部北町1021 大同化学工業
株式会社奈良生産技術事業所技術研究所内

(72)発明者 中村 修二

大和郡山市額田部北町1021 大同化学工業
株式会社奈良生産技術事業所技術研究所内

(72)発明者 池田 修啓

大和郡山市額田部北町1021 大同化学工業
株式会社奈良生産技術事業所技術研究所内